

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-207146

(43)Date of publication of application : 26.07.1994

(51)Int.Cl.

C09J 4/00

(21)Application number : 05-033899

(71)Applicant : THREE BOND CO LTD

(22)Date of filing : 11.01.1993

(72)Inventor : HANADA MINAMI

(54) PHOTO-CURABLE ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photo-curable adhesive composition consisting of an addition-polymerizable ethylenic unsaturated compound, an elastomer and a photopolymerization initiator, excellent in high peel strength and toughness and useful for adhesion to glass, plastics and metal.

CONSTITUTION: The composition consists of (A) 100 pts.wt. addition- polymerizable ethylenic unsaturated compound (e.g. monovalent alcohol), (B) 1-60 pts.wt. elastomer (e.g. natural rubber or isoprene rubber) and (C) 0.1-20 pts.wt. photopolymerization initiator capable of initiating the addition polymerization using a light having 390-900nm wavelength (e.g. camphorquinone).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.11.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-207146

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 9 J 4/00	識別記号 J B H	庁内整理番号 7921-4 J	F I	技術表示箇所
--	---------------	--------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-33899	(71)出願人 000132404 株式会社スリーボンド 東京都八王子市狭間町1456番地
(22)出願日 平成5年(1993)1月11日	(72)発明者 花田 南 東京都八王子市狭間町1456

(54)【発明の名称】 光硬化性接着剤組成物

(57)【要約】

【目的】 光硬化性樹脂にエラストマー物質を配合しても光の照射によって十分に反応硬化し、と同時に硬化物の高剥離強度化、強靱化を達成する光硬化性接着剤組成物を提供する。

【構成】 付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と、エラストマー物質および390～900nmの波長の光で重合を開始しうる光重合開始剤からなる光硬化性接着剤組成物を調整することを特徴とする。

【効果】 本発明の光硬化性接着剤組成物は、390～900nmの波長の光により迅速に硬化し、高剥離強度、強靱性を呈すため、ガラス、プラスチック、金属の接着に対して有効に用いられる。また、エラストマーを配合することで接着剤組成物として不透明であっても、表面のみならず接着剤層の深部まで十分に硬化させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 付加重合可能なエチレン性不飽和化合物100重量部

(B) エラストマー物質1〜60重量部

(C) 390〜900nmの波長の光で重合を開始する光重合開始剤0.1〜20重量部

上記(A)、(B)および(C)からなる光硬化性接着剤組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はガラス、プラスチック、金属等の接着を目的とする光硬化性接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりガラス、プラスチック、金属等の接着を目的として、溶剤揮散型、ホットメルト型、化学反応型等の接着剤が知られている。これらのうち化学反応型接着剤は、耐薬品性、耐熱性等に比較的優れた接着剤である。化学反応型接着剤のうち特に硬化速度が速く加熱を必要としないものとして、活性エネルギー線硬化型の接着剤が知られている。これは、具体的には電子線、紫外線により重合を開始するものである。しかしながら、これらのうち電子線硬化型接着剤は電子線照射装置のコストが非常に高く、また、大型であることから一般に用いられていない。一方、紫外線硬化型接着剤は、紫外線照射機が比較的安価でコンパクトであること、厳密な遮光が不要であること、反応速度が十分に速いことから広く一般に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の紫外線硬化性接着剤は、紫外線の照射によって重合を開始する組成物であるため、組成物が透明でないと紫外線が組成物内部まで透過せず硬化が不完全となる場合があった。一方、紫外線硬化性接着剤の高剥離強度化、強靱化を図るため、そのマトリックス樹脂中にエラストマー物質を添加することが行なわれている。ところが、一般に、紫外線硬化性樹脂にエラストマーを配合する場合、その紫外線硬化性樹脂の透明性が損なわれること多く、そのためエラストマーの種類の選定やその配合量に細心の注意が必要であり、紫外線硬化性接着剤の高剥離強度化、強靱化は困難であった。また、紫外線硬化型樹脂接着剤の硬化のための紫外線照射ランプは、ランプ寿命が比較的短かいためその交換等メンテナンスを頻繁に行なう煩わしさがあつたり、オゾンガスの発生等により作業環境に悪影響を与えるものであつた。

【0004】

【問題を解決するための手段】本発明はかかる課題を解決するために、(A) 付加重合可能なエチレン性不飽和化合物100重量部

(B) エラストマー物質1〜60重量部

(C) 390〜900nmの波長の光で重合を開始する光重合開始剤0.1〜20重量部

上記(A)、(B)および(C)からなる光硬化性接着剤組成物を提案するものである。

【0005】

【発明の具体的な説明】本発明で用いることのできる

(A)の付加重合可能なエチレン性不飽和化合物とは、ビニル、アリル、アクリル、メタクリルなどのエチレン性二重結合を分子内に少なくとも一つ以上有する化合物で、慣用の全てのエチレン性不飽和基を有するモノマーならびに末端にもしくは側鎖にエチレン性不飽和基を有するオリゴマーあるいはポリマーの全てを用いることができる。具体的には、1価のアルコール、多価アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルまたは4-(メタ)アクリロイルオキシ基含有芳香族ポリカルボン酸およびその酸無水物などであり、これらのエステルとしては、2,2-ビス(4-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-フェニル)プロパンや、ジ(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレンジウレタン、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、テトラメチロールメタントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、4-(メタ)アクリロイルオキシメトキシカルボニルフタル酸およびその無水物などがあり、また、エポキシ化大豆油、エポキシ化ロジンなどのエポキシアクリレート類およびウレタン変性物、脂肪酸変性アルキッド樹脂のアクリル酸エステル、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ビエフェノールAテトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシトリアクリレート、トリペンタエリスリトール、テトラペンタエリスリトールの(メタ)アクリル酸エステル等があげられる。

【0006】次に本発明で用いる光重合開始剤は、390〜900nmの波長の光によって励起され重合を開始するものであればなんら制限なく公知のものが使用できる。光重合開始剤として好適に用いられるものを例示すれば、ベンジル、カンファーキノン、 α -サフチル、アセトナフセン、P、P'-ジメトキシベンジル、P、P'-ジクロロベンジルアセチル、ペンタンジオン、1,2-フェナントレンキノン、1,4-フェナントレンキノン、3,4-フェナントレンキノン、9,10-フェナントレンキノン、ナフトキノン等の α -ジケトン類である。本発明における上記 α -ジケトンは公知の α -ジケトンのうち少なくとも一種を選んで用いることができ、さらに二種以上を混合して用いることもできる。また、特に好ましいものとしては、カンファーキノンが挙げられる。

【0007】一般に光重合開始剤は、光重合促進剤と組み合わせて使用するのが好ましい。本発明に有用な光重

合促進剤の例を示すと、N、N-ジベンジルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、N、N-ジ-n-ブチルアニリン、N、N-ジベンジルアニリン、N、N-ジメチル-p-トルイジン、N、N-ジエチル-p-トルイジン、N、N-ジメチル-m-トルイジン、P-ブローモ-N、N-ジメチルアニリン、m-クロロ-N、N-ジメチルアニリン、P-ジメチルアミノベソゾイックアシッドエチルエステル、N、N-ジヒドロキシエチルアニリン、N、N-ヒドロキシエチル-p-トリイジン、P-ジメチルアミノフェネチルアルコール、P-ジメチルアミノスチルベン、N、N-ジメチル-3,5-キシリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N、N-ジメチル- α -ナフチルアミン、N、N-ジメチル- β -ナフチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N、N-ジメチルステアリルアミン、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、2,2'-(n-ブチルイミノ)ジエタノール等の第三級アミン類、5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸等の有機過酸化物等が使用できる。

【0008】また、第三級アミンを促進剤として用いる場合には、特に芳香族基に直接窒素原子が置換した第三級アミンが好適に用いられる。更に光重合促進能の向上のために、第三級アミンに加えてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸、 α -オキシシソ酪酸、2-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、ジメチロールプロピオン酸等のオキシカルボン酸の添加が効果的である。

【0009】さらに光重合開始剤としては、前述の他にもビス(シクロペンタジエニル)-ビス- [2,6-ジフルオロ-3-(プリー-1-イル)-フェニル]チタンや特開平2-102855号公報、特開平3-111402号公報、特開平4-102855号公報などに記述される近赤外線により励起される光重合開始剤を用いることができる。特開平2-102855号公報は、シアニン系色素とハロゲン化メチル基を有するトリアジン化合物が開示されている。また、特開平3-111402号公報には、近赤外線吸収性陽イオン染料-ポレート陰イオン錯体が開示されている。また、特開平4-102855号公報はシアニン系化合物と金属アレーン化合物が開示されている。この他に文献等で紹介されているシアニン系色素とジフェニルヨードニウム塩とN-フェニルグリシン(川畑正己、原田雅彦、滝本靖之、日本印刷学会第79回秋期研究発表会講演予講習p.81(1987.11大阪))、分岐ポリエチレンイミンとメチレンブルー(PCT WO 85/01127 特公表60-502125)なども用いることができる。これらの開始剤は、近赤外線領域である650~1500nmの領域の光エネルギーで励起され、特に特開平3-11

1402の近赤外線吸収性陽イオン染料-ポレート陰イオン錯体からなる開始剤は820~880nmという長波長領域で硬化可能なため、光の透過性に優れるという特徴を用いることができる。

【0010】上述の近赤外線に励起される光重合開始剤の配合量は、重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物に対して通常100:0.01~20重量%の範囲で使用される。0.01重量%未満では硬化せずまたは硬化しても不完全であったりする。また、20重量%以上では組成物としてうまく分散せず経済適に価値がない。さらに、この近赤外線により励起される光重合開始剤には特開平3-111402号公報で記述されるフリーラジカル連鎖過程で酸素を吸収し得る自動酸化剤を併用することが望ましい。その具体例としてはN、N-ジアルキルアニリンで、オルト、メタもしくはパラ位の1以上がアルキル基、カルボキシレート基、シルル基、フェノキシ基、アセチルオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン基などにて置換されたN、N-ジアルキルアニリンなどがあげられる。また、場合によっては特開平4-80204号公報に記載されるホウ素系増感剤を併用する用ことで硬化速度は向上する。その具体例としては、4級アンモニウムホウ素錯体であり、テトラメチルアンモニウムn-ブチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウムn-ブチルトリアニシルホウ素、テトラメチルアンモニウムn-オクチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウムn-オクチルトリアニシルホウ素、テトラエチルアンモニウムn-ブチルトリフェニルホウ素、トリメチルハイドロジェンアンモニウムn-ブチルトリフェニルホウ素、トリエチルハイドロジェンアンモニウムn-ブチルトリフェニルホウ素、テトラハイドロジェンアンモニウムn-ブチルトリフェニルホウ素等が上げられる。

【0011】本発明に使用されるエラストマー物質としては、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ポリブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エビクロルヒドリンゴム、アクリルゴムが特に好ましく用いられるがこれに限定されるものではない。これらのエラストマーを付加重合可能なエチレン性不飽和化合物に溶解させるか分散させる。分散させる場合には通常は粉末化して配合することか望ましいが使用するエラストマーが付加重合可能なエチレン性不飽和化合物に溶解しない液状のものであれば、ホモジナイザー等でエチレン性不飽和化合物中に分散せしめればよい。この場合、予め液状のエラストマーの中に加硫剤を配合しておけば、分散中、あるいは分散した後に架橋を行なわせることもできる。エラストマーの分散、溶解を助けるために相溶化剤や界面活性剤を用いてもよいこ

とは言うまでもない。

【0012】エラストマー物質は、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物100重量部に対して1～60重量部の範囲で配合使用される。1重量部以下では硬化物の改質効果がほとんどなく、60重量部以上では逆に硬化物の強度が低下する。エラストマーは光照射によって付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と同時に反応するものであってもよい。

【0013】また、本発明は、必要に応じて充填剤、染料、顔料、紫外線吸収剤、難燃剤、接着性向上剤等を自由に配合することができるが、本発明は、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物100重量部に対して、エラストマー物質を1～60重量部含んでいるため、タックファイアー等の粘着付与剤を配合すれば390～900nmの波長の光を照射することによって、硬化物が粘着性に富んだいわゆる感圧型接着剤を調整することが容易に行なえる。

【0014】本発明の光硬化性接着剤組成物の調整は、該組成物のマトリックス樹脂である付加重合可能なエチレン性不飽和化合物に、エラストマー物質を溶解または分散したのち光重合開始剤を配合することが組成物の安定性の面から望ましい。

*【0015】次に本発明に用いることができる光源としては、390～900nmの波長を出す光源であればいずれのものでよく、具体的にはハロゲンランプ、半導体レーザー、発光ダイオードなどが上げられる。このような光源は、紫外線ランプのごとくランプ寿命が短かく、オゾンガスの発生等作業環境に悪影響を与えるといった問題がない。

【0016】

【実施例】以下に実施例を用いて詳述する。次の成分を表1に示す割合で配合し、実施例1～5比較例1～3を得た。

(A) 付加重合可能なエチレン性不飽和化合物
ウレタンアクリレート NKオリゴ U-4H (新中村化学工業社製)

ヒドキシエチルアクリレート

(B) エラストマー物質

アクリルゴム

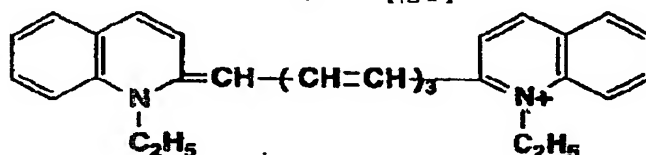
フッ素ゴム

アクリロニトリルブタジエンゴム

(C) 光重合開始剤

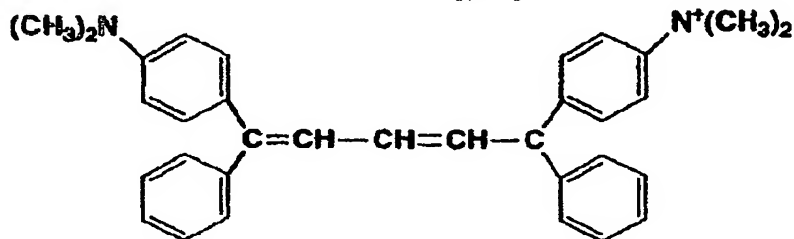
シアニン系色素錯体1

* 【化1】



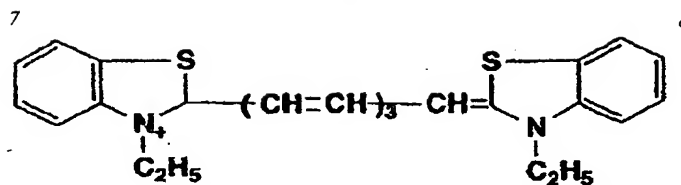
シアニン系色素錯体2

【化2】



シアニン系色素錯体3

【化3】



【0017】

10 【表1】

	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
ウレタンアクリレート	90	90	90	90	90	90	90	90
ヒドキシエチルアクリレート	10	10	10	10	10	10	10	10
シアニン系色素錯体 1	1	1	1			1	1	
シアニン系色素錯体 2				1				
シアニン系色素錯体 3					1			
アクリル酸	10			10	10	0.5	65	10
フッ素油		10						
アクリロニトリルブタジエンゴム			10					
2,6-ジイソプロピル-N,N-ジメチルアニリン (自動酸化剤)	1	1	1	1	1	1	1	
テトラメチルアモモニウムn-ブチルトリフェニルホスホニウム (増感剤)	1	1	1	1	1	1	1	
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタノン (紫外線硬化剤)								1

【0018】次に、表1にて配合した各組成物に、ハロゲンランプにて光照射を行ない硬化物を得た。この硬化物の特性を表2に示す。

【0019】

【表2】

特 性	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
硬化時間 (秒)	45	45	50	50	50	未硬化	120	未硬化
伸び (%)	120	100	150	120	120	未硬化	50	未硬化
引張強度 (MPa)	1.9	1.5	1.8	1.8	1.8	未硬化	0.5	未硬化
剝離強度 (kN/m)	4.0	3.7	3.9	4.0	3.9	未硬化	0.8	未硬化
硬化厚み (mm)	8	8	7	8	8	1以下	3	1以下

【0020】

【発明の効果】このようにして得られた光硬化性接着剤組成物は、390～900nmの波長の光により迅速に硬化し、高剥離強度、強靱性を呈するため、ガラス、プラ

スチック、金属の接着に対して有効に用いられる。また、エラストマーを配合して接着剤組成物として不透明であっても、表面のみならず接着剤層の深部まで十分に硬化させることができる。